

ISSN 0913-5685

信学技報 Vol.101 No.618

Z16-940
101(618)

2002.1.29



1200200062919



電子情報通信学会技術研究報告

ED 2001-232~244

〔電子デバイス〕

2002年1月29日

EIC 電子情報通信学会

位置制御成長カーボンナノチューブによる 室温クーロンブロッケイド特性

木下誠三^{*} 松本和彦^{**} ^{***} ^{****} 倉知孝介^{**} 後藤芳孝^{***} 根本俊雄^{*}

^{*}産業技術総合研究所
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1
E-mail: k.matsumoto@aist.go.jp

^{**}明治大学
^{***}筑波大学
^{****}CREST

あらまし

位置制御成長したカーボンナノチューブの電気特性を測定し、室温でクーロンブロッケイド特性を観測することに成功した。カーボンナノチューブの位置制御に、触媒パターン法を提案した。SiO₂基板上でカーボンナノチューブの成長確率が高かった触媒は Fe/Mo/Si であった。この方法により形成したカーボンナノチューブ三端子素子では、全容量が 4.0×10^{-19} F と見積もることができた。また特性の再現性も確認できた。トンネル障壁の形成機構については未解明であり、今後さらなる研究が必要である。

キーワード 位置制御成長、カーボンナノチューブ、クーロンブロッケイド、トンネル障壁、
単一電子トランジスタ、SET

Room Temperature Coulomb Blockade Characteristics of Position Controlled Grown Carbon Nanotube

Seizo Kinoshita^{**}, Kazuhiko Matsumoto^{*} ^{***} ^{****}, Kousuke Kurachi^{**}, Yoshitaka Gotoh^{***},
and Toshio Nemoto^{**}

^{*}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan
E-mail: k.matsumoto@aist.go.jp

^{**}Meiji University
^{***}Tsukuba University
^{****}CREST

Abstract

The electric properties of position controlled grown carbon nanotube were measured. Coulomb blockade characteristics were successfully observed even at room temperature. Position control of carbon nanotube was accomplished by patterning the chemical catalyst. Fe/Mo/Si catalyst was used to grow carbon nanotube on SiO₂ substrate, which showed the high growth probability. The total capacitance of the carbon nanotube single electron transistor was estimated to be 4.0×10^{-19} F. The mechanism of the formation of tunnel barriers in the carbon nanotube is not clear so far.

Key words position control, carbon nanotube, Coulomb blockade, tunnel barrier,
Single electron transistor, SET

1. はじめに

1991年に発見されて以来、カーボンナノチューブ (CNT) は数々の特異な性質が明らかにされてきた。CNTはその特異な性質を生かし、様々な新型デバイスへの応用が可能であると期待されている。

CNTをデバイスへ応用する際に重要なCNTの電気的特性については、未だ議論の段階である。例えば、アーク放電などで成長したCNTを基板上に散布させた後移動させ、電極を作製する方法により電気特性が測定されている。この方法では、CNTの移動の際に傷が付くなどの理由により、CNTの特性が変化する可能性がある。従ってこれらの問題点を解決して電気的特性を測定する必要がある。

そこで我々は、触媒間にCNTを選択成長させ、その直後にオーミック電極を作製し、電気的特性を測定する方法を提案し、実際に測定を行った。CNTを触媒間に選択成長させる方法としては、触媒パターン法を用いた。この方法により成長したCNTは、触媒単層ナノチューブ (SWNT) が媒間に渡って成長する割合が高いことが確認できた。3種類の触媒を用いて成長実験を行ったが、触媒にSi-Mo-Feを使用することによって、CNTの成長確率を高くすることに成功した。これらの方法を用いてチャネルにSWNTを用いた三端子デバイスを測定した結果、室温でクーロンブロッケイド特性を観測することに成功した。

本論文においては、2章で触媒パターン法によるCNTの成長について、3章で触媒の違いによるCNT成長比較実験について、4章で作製したデバイスをのクーロンブロッケイド特性について述べる。

2. 触媒パターン法によるCNT成長実験

CNTの位置制御成長の方法として、触媒パターン法を提案している。これは、基板上に触媒をパターンニングし、熱CVD法により成長することで、CNTの位置制御成長を行う方法である。図1に触媒パターン法によるCNT成長の方法を示す。

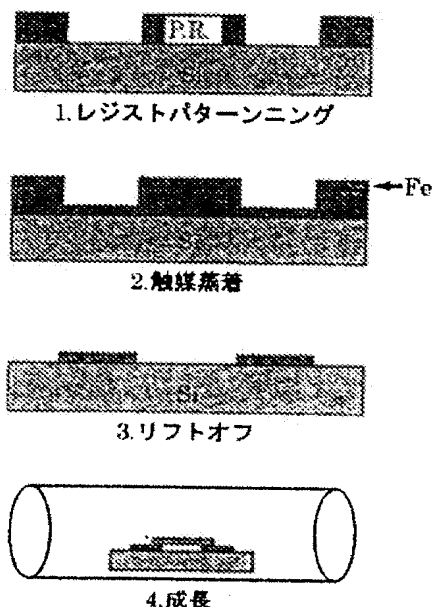


図1 触媒パターン法によるカーボンナノチューブ成長プロセス

(1) Si基板上にフォトリソをパターンニングする。

(2) 触媒として用いるFeを3nm蒸着する。

(3) 通常のリフトオフ法によりFe触媒のパターンを作製する。

(4) 熱CVD法によりCNTの成長を行う。成長条件は、温度900℃、時間30分、CH₄ガス1000sccmである。

実際にパターン間に成長したCNTのSEM像を図2に示す。ドットの直径は3μm、ドット間距離は3μmである。Fe触媒のパターンから隣のパターンへとCNTが成長しているのがわかる。また、CNTがFe触媒より成長していることも確認できる。これにより、本方法でCNTの成長位置の制御が可能であることがわかった。

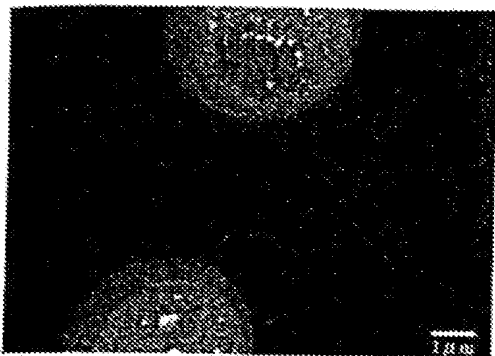


図 2 Fe 触媒から隣の Fe 触媒へと成長した CNT の SEM 像

3. SiO₂ 基板における CNT 成長の触媒比較

前章では触媒パターン法の有効性について述べたが、基盤はシリコンで行った。実際に電気特性を測定する際は、絶縁基板 (SiO₂) 上に CNT を成長する必要がある。そこで、SiO₂ 基板上で触媒パターンニング法を行い、SiO₂ 上で最適触媒について検討したので報告する。

SiO₂ 基板上に 2 章と同様に Fe をパターンニングして CNT の成長を行い、SEM により観察を行った結果を図 3 に示す。SiO₂ では CNT の成長プロセス後、Fe が粒子状に散ってしまい、かつ CNT の成長確率も低いことがわかった。CNT の電気特性を測定する際には、CNT の成長確率も高い手法が必要である。

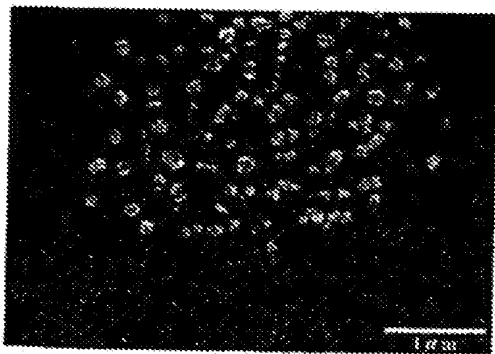


図 3 SiO₂ 上にパターンニングした Fe 触媒による CNT 成長実験後の Fe 触媒近傍の SEM 像

そこで、SiO₂ 上でも CNT の成長確率が高い触媒を検討した。触媒として Fe (3nm) /Si (10nm) と Fe (3nm) /Mo (10nm) /Si (10nm) の 2 通りについて実験を行った。

触媒に Fe/Si を用いた際の成長後の SEM 像を図 4 に示す。触媒から隣の触媒へと CNT が成長しているのが確認できる。また、触媒表面の状態が Fe 触媒の時とは異なり、CNT 成長後も円形のパターンの形で確認できる。従って Fe 触媒よりも Fe/Si 触媒は、基板との密着が良いことがわかる。しかしながら試料全体を確認したところ、図のような成長が確認できる割合は低い事もわかった。

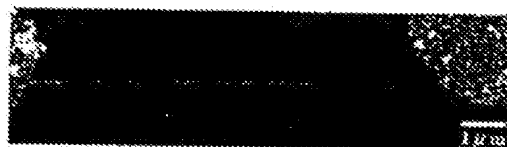


図 4 Fe/Si 触媒から隣の触媒へと成長した CNT の SEM 像

次に Fe/Mo/Si を用いて CNT を成長した場合の SEM 像を図 5 に示す。この場合も触媒間に CNT が成長していることが確認できた。触媒表面は、CNT 以外のカーボンの付着物も多数存在するが、パターン外に延びて成長しているものは小数である。試料全体でみると、CNT の成長確率は高く、パターン間の成長も多数確認できた。



図 5 Fe/Mo/Fe 触媒から隣の触媒へと成長した CNT の SEM 像

CNT の電気特性を測定するためには、CNT の成長確率が高かった Fe/Mo/Si 触媒が適していると考え、これを採用することにした。

4. 位置制御成長した CNT の電気特性

前章に述べた方法を用いて、CNT の電気的特性を測定するため、ソース・ドレイン電極及びバックゲート電極を形成した。

作製プロセスを図 6 に示す。

- (1) SiO₂ (10nm) / n-Si 基板上にフォトリソistをパターンニングする。
- (2) 触媒として Si (10nm) / Mo (10nm) / Fe (3nm) の順序に、真空中で電子ビーム蒸着する。
- (3) アセトンでリフトオフし、触媒パターンを作製する。
- (4) 熱 CVD 法により CNT の成長を行う。
- (5) 電極金属蒸着し、リフトオフして完成させる。

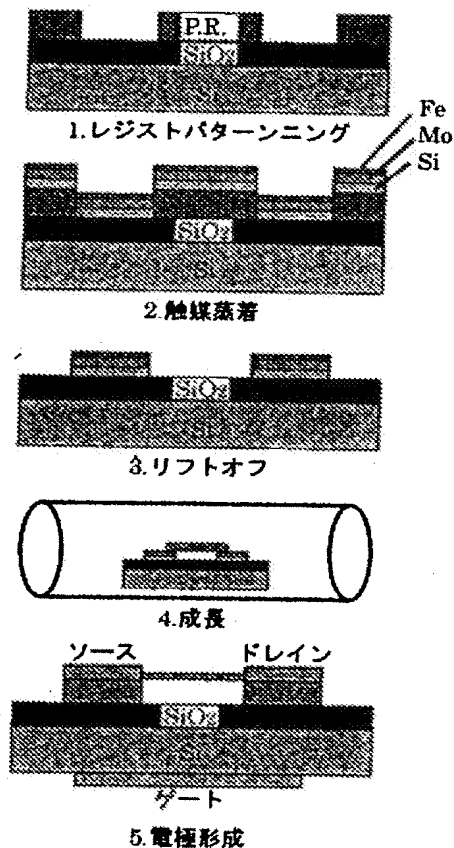


図 6 触媒パターン法による CNT の成長と素子作製プロセス

完成した試料の構造を図 7 に示す。2 つの触媒間に CNT を成長させ、触媒と電極金属により CNT を挟むように電極を形成した。基板裏側にゲート電極を形成し、3 端子素子とした。

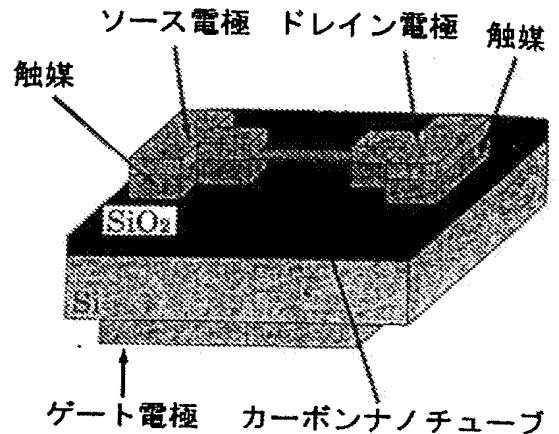


図 7 作製した素子の構造図

作製した試料を用いて、CNT の電気特性を測定した。測定条件は、すべての測定において 1×10^{-9} Torr の真空中で 300K の室温で行った。

図 8 に室温におけるドレイン電流・ドレイン電圧特性を示す。横軸に CNT の両端に印加するドレイン電圧、縦軸にドレイン電流を示す。ゲート電圧は 0V, 0.4V, 0.72V の 3 通りについて示す。ゲート電圧を印加することにより、電流の傾きが変わり、クーロンブロッケイドが解けていることがわかる。ゲート電圧が $V_G=0V$ の場合、クーロンブロッケイドが働いていると考えられる。クーロンギャップは約 0.4V であり、試料の全容量は、 $4.0 \times 10^{-19}F$ であると見積もれる。

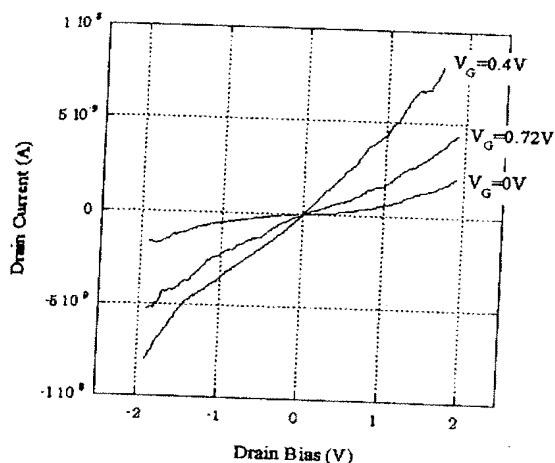


図8 室温クーロンギャップ特性

図9に室温におけるクーロン振動特性を示す。横軸はゲート電圧、縦軸はドレイン電流である。CNT間に印加するドレイン電圧は正の方向に0.2Vから2.0Vまで0.6Vステップで4点、負の方向に-0.2Vから-2.0Vまで-0.6Vステップで4点を選択して示す。ゲート電圧を±2Vの範囲で振ることにより、3つの電流ピークを確認することができた。ゲート変調の周期は約1Vであり、これより、ゲートキャパシタンスの容量が $1.6 \times 10^{-19} \text{F}$ であると見積もることができる。

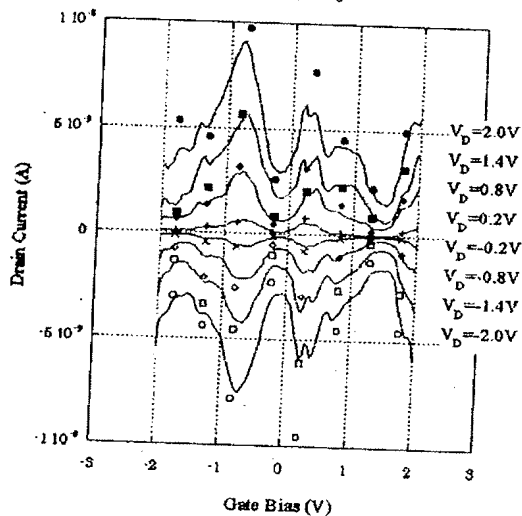


図9 室温クーロン振動特性

図10にクーロンダイヤモンド特性の3次元表示を示す。左横軸をゲート電圧、右横軸をドレイン電圧、縦軸をドレイン電流とする。ドレイン電圧を±2V、ゲート電圧を-1.5Vから1.0V間での範囲で測定した。図を見てわかるように、電流等高線がゲート変調をかけることにより変化し、室温に置いても明瞭なダイヤモンド特性を示していることがわかる。これにより、クーロンブロック効果室温においても働いている事が確認できた。

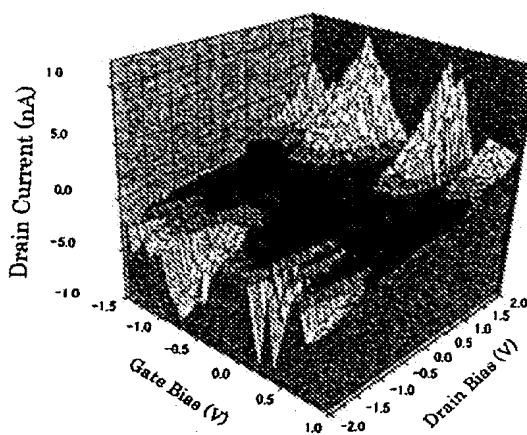


図10 室温におけるクーロンダイヤモンド特性

図11にクーロンダイヤモンド特性の等高線表示を示す。横軸がゲート電圧、縦軸がドレイン電圧で、電流値により色分けを行った。この図より、4つのクーロンダイヤモンド特性が明瞭に確認できる。クーロンダイヤモンドのサイズ、周期が異なるのは、カーボンナノチューブ内に存在する多数の欠陥、触媒金属などにより、マルチドット構造になっているためと予測されるが、詳細はまだ明らかでない。

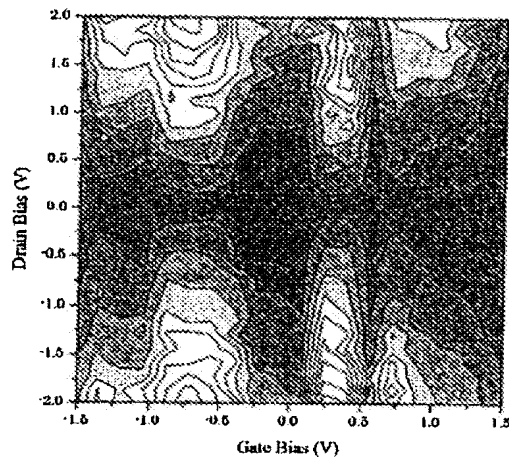


図 11 室温クーロンダイヤモンド特性の等高線表示

5. おわりに

CNT の電気的特性を測定するために、触媒パターン法を提案した。2 つの触媒パターン間に成長した CNT 上に、電極金属を形成し測定を行った。その結果、室温でクーロンダイヤモンド特性を観察することに成功した。しかし、トンネル障壁の形成機構については未だ解明されていないため、今後のさらなる研究が必要である。

謝辞

本研究に多大な協力をいただいた富士通研究所に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] S. Iijima: Nature 56, 354(1991)
- [2] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson: Nature 678, 381(1996)
- [3] J. Kong, C. Zhou, A. Morpurgo, H. Tsoh, C. F. Quate, C. Marcus, and H. Dai: Appl. Phys. A 69, 305(1999)
- [4] E. B. Cooper, S. R. Manalis, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S. C. Minne, T. Hunt, and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. 75 3566(1999)
- [5] M. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys. 62 889(1993)
- [6] J. H. Hafner, C. L. Cheung, and C. M. Liber: J. Am. Chem. Soc. 121 9750(1999)

複写される方へ

本誌に掲載された著作物を複写したい方は、(社)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は、図書館も著作権者から複写権等の行使の委託を受けている次の団体から許諾を受けて下さい。著作物の転載・翻訳のような複写以外の許諾は、直接本会へご連絡下さい。

〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル 学術著作権協会
TEL: 03-3475-5618 FAX: 03-3475-5619 E-mail: naka-atsu@muji.biglobe.ne.jp

アメリカ合衆国における複写については、次に連絡して下さい。

Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA
Phone: +1-978-750-8400 FAX: +1-978-750-4744 URL: <http://www.copyright.com>

Notice about photocopying

In order to photocopy any work from this publication, you or your organization must obtain permission from the following organization which has been delegated for copyright for clearance by the copyright owner of this publication.

Except in the USA

Japan Academic Association for Copyright Clearance (JAACC)
6-41, Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan
TEL: +81-3-3475-5618 FAX: +81-3-3475-5619 E-mail: naka-atsu@muji.biglobe.ne.jp

In the USA

Copyright Clearance Center, Inc. (CCC)
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA
Phone: +1-978-750-8400 FAX: +1-978-750-4744 URL: <http://www.copyright.com>

電子情報通信学会技術研究報告

信学技報 Vol.101 No.618

2002年1月22日発行

IEICE Technical Report

© 電子情報通信学会 2002

Copyright: © 2002 by the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers (IEICE)

発行人 東京都港区芝公園3丁目5番8号 機械振興会館内

社団法人 電子情報通信学会 事務局長 家田 信明

発行所 東京都港区芝公園3丁目5番8号

社団法人 電子情報通信学会 電話 (03) 3433-6691
郵便振替口座 00120-0-35300

The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers,
Kikai-Shinko-Kaikan Bldg., 5-8, Shibakoen 3 chome, Minato-ku,
TOKYO, 105-0011 JAPAN

本技術研究報告に掲載された論文の著作権は(社)電子情報通信学会に帰属します。

Copyright and reproduction permission: All rights are reserved and no part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopy, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher. Notwithstanding, instructors are permitted to photocopy isolated articles for noncommercial classroom use without fee.